



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08119673 A**(43) Date of publication of application: **14.05.96**

(51) Int. Cl. **C03C 17/23**
C03C 17/30

(21) Application number: **06282871**(22) Date of filing: **21.10.94**(71) Applicant: **KANSAI PAINT CO LTD**

(72) Inventor: **AKIYAMA ATSUSHI**
TOMIYAMA TAKESHI
HASHIMOTO SADA AKI
IWAZAWA NAOZUMI

(54) HYDROPHILIZATION TREATMENT OF GLASS**(57) Abstract:**

PURPOSE: To improve durability by applying a hydrophilization treating agent for glass obtained by compounding metal oxide into a curable silicone resin soln. on the surface of a glass substrate, then baking and curing it at a specified temp..

CONSTITUTION: Water and an acidic catalyst are added to a tetraalkoxysilane expressed by the formula $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ and/or a trialkoxysilane expressed by the formula $\text{R}^2\text{Si}(\text{OR}^1)_3$ [R^1 is a 1-4C alkyl, R^2 is a 1-24C univalent hydrocarbon] and this mixture is subjected to condensation reaction at about 20-200°C, and the curable silicone resin soln. having an average mol.wt. of about 2000-200,000 and containing 2 groups of one or more kinds of silanol group and carboxyl group is prepared. Then, the hydrophilization treating agent for glass prepared by adding and mixing about 3-300 pts.wt. metal oxide being one or more kinds among SiO_2 , TiO_2 ,

ZnO , Sb_2O_3 and having about 20.1 μm grain size and solvent, filler or the like to 100 pts.wt. resin soln. (as a solid content) is applied on a glass substrate and baked and cured at 530-700°C, thus the hydrophilized glass substrate is obtained.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-119673

(43) 公開日 平成8年(1996)5月14日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 3 C 17/23

17/30

B

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-282871

(22) 出願日 平成6年(1994)10月21日

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72) 発明者 秋山 厚

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(72) 発明者 富山 猛

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(72) 発明者 橋本 定明

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラスの親水化処理方法

(57) 【要約】

【構成】 硬化性珪素樹脂溶液に、金属酸化物を配合してなるガラス用親水化処理剤を、ガラス基材表面に塗布し、次いで530～700℃の温度で焼付硬化させてなるガラスの親水化処理方法。

【効果】 形成された被膜は、ガラス基材との密着性が優れる、水との接触角が小さく親水性に優れること及び耐久性（耐水性等）が優れるといった効果を発揮する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硬化性珪素樹脂溶液に、金属酸化物を配合してなるガラス用親水化処理剤を、ガラス基材表面に塗布し、次いで530～700℃の温度で焼付硬化させることを特徴とするガラスの親水化処理方法。

【請求項2】 金属酸化物が、酸化スズ及び酸化アンチモンを主成分とする粉末、酸化亜鉛粉末及び酸化チタン粉末から選ばれる1種以上の金属酸化物粉末であることを特徴とする請求項1記載のガラスの親水化処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規なガラスの親水化処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】従来、ガラス表面を親水化させる方法として、例えば、ガラス表面に、ポリビニルアルコールのような親水性有機樹脂を塗布する方法が行われている。しかしながら、親水性有機樹脂によって形成された有機樹脂被膜は、それ自体膜の強度が弱く、且つ、素材に対する密着性が悪いので、物が接触し擦れた際に容易に剥がれたりするといった欠点がある。また、この有機樹脂被膜は水に溶解、分散する性質があるために水などによって洗い流されガラス表面を長期間親水性に保持することは困難である。

【0003】また、上記した方法以外にアルコキシシラン基含有珪素樹脂をガラス基材に塗布し、硬化させる方法も考えられるが、この方法ではガラス基材に対する密着性は優れるが親水性の被膜が得られないといった欠点がある。

【0004】本発明は、ガラス基材に対して密着性が優れ、且つ、耐久性のある親水性被膜が形成できる親水化処理方法を提供することを目的としてなされたものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記した問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定のガラス用親水化処理剤を、ガラス基材表面に塗布し、次いで特定範囲の温度で焼付硬化させることによって、ガラス基材に対して密着性が優れ、且つ、耐久性のある親水性被膜が提供できる方法であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明は、硬化性珪素樹脂溶液に、金属酸化物を配合してなるガラス用親水化処理剤を、ガラス基材表面に塗布し、次いで530～700℃の温度で焼付硬化させることを特徴とするガラスの親水化処理方法に係わる。

【0007】本発明において、「親水性」なる語句は、被膜表面に水が接触した際に水が被膜表面を濡らすことを意味するものであり、具体的には、下記の方法で測定した水滴と被膜表面との接触角が30°以下、特に20

°以下のものを表す。

【0008】接触角の測定方法

被膜表面に脱イオン水0.03ml滴下した後、3分間放置後の水滴と被膜表面の接触角を接触角計（例えば、協和化学社製）で測定（雰囲気温度20℃及び湿度20%の条件）する。

【0009】本発明方法で使用するガラス用親水化処理剤の硬化性珪素樹脂溶液は、樹脂成分として平均分子量約2,000～200,000（平均縮合度約20以上）で、且つ、1分子中にシラノール基及びアルコキシシラン基の少なくとも1種の基を約2個以上含有するものである。

【0010】硬化性珪素樹脂溶液として、一般式 $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ (R^1 は同一もしくは異なって炭素数1～4のアルキル基を示す。) で表されるテトラアルコキシシラン及び/又は一般式 $\text{R}^2\text{Si}(\text{OR}^1)_3$ (R^1 は上記と同様の意味を示し、また、 R^2 は炭素数1～24の1価炭化水素基を示す。) で表されるトリアルコキシシランのモノマー又はそれらの低縮合物（平均縮合度約2～10）を縮合反応させたものを使用することが好ましい。

【0011】上記一般式において、炭素数1～4のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、iso-ブチル、tert-ブチル等が挙げられる。

【0012】また、炭素数1～24の1価炭化水素基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。アルキル基としては、上記したアルキル基以外に、例えば、n-ペンチル、iso-ペンチル、tert-ペンチル、neo-ペンチル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、トリデシル等が挙げられる。シクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル、シクロヘキシル、シクロヘプチル等が挙げられる。アリール基としては、例えば、フェニル、メチルフェニル、ジメチルフェニル、トリル、キシリル等が挙げられる。また、アラルキル基としては、例えば、ベンジル、フェネチル等が挙げられる。

【0013】テトラアルコキシシランの具体例としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、ジエトキシジブトキシシラン等が挙げられる。

【0014】トリアルコキシシランの具体例としては、例えば、トリメトキシメチルシラン、トリエトキシメチルシラン、トリプロポキシプロピルシラン、トリメトキシエチルシラン、トリエトキシフェニルシラン等が挙げられる。

【0015】上記したテトラアルコキシシラン及びトリアルコキシシラン以外に必要に応じて、例えば、ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシジフェニルシラン、ジ

プロポキシジメチルシラン、ジメトキシジエトキシシラン等のジアルコキシシランが使用できる。該ジアルコキシシランは、テトラアルコキシシラン及びトリアルコキシシラン100重量部当たり約50重量部以下の範囲で使用することが好ましい。

【0016】低縮合物の具体例としては、例えば、日本コルコート株式会社製の商品名として、メチルシリケート51（テトラエチルシリケートの平均縮合度約4）、エチルシリケート40（テトラエチルシリケートの平均縮合度約6）、エチルシリケート48（テトラエチルシリケートの平均縮合度約9）等が挙げられる。

【0017】縮合反応は、例えば、上記したアルコキシシランモノマー、低縮合物をアルコール（例えばメタノール、エタノール、プロパノール等）に溶解した溶液に水及び酸性触媒（例えば塩酸、硝酸、ギ酸等）を添加し、約20～200℃で約30分～10時間縮合反応させ、必要に応じて塩基性触媒（例えばアンモニア、トリエチルアミン、水酸化ナトリウム等）を配合しpH7以上にして、更に縮合反応させる方法が好ましい。

【0018】本発明方法で使用するガラス用親水化処理剤の金属酸化物の種類としては、例えば、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化チタン、酸化亜鉛及びこれらを組合わせたもの等の金属の酸化物が好適なものとして挙げられる。これらの金属酸化物の組合わせにおいて、金属酸化物が2種以上の混合物でも、また、例えば、酸化アンチモンがドーブされた酸化スズの形（例えば、三菱マテリアル（株）社製のT-1（商品名）等が挙げられる）であってもかまわない。

【0019】金属酸化物は、1次粒子径が約0.1 μ m以下、好ましくは約0.1～0.001 μ m、更に好ましくは約0.01～0.05 μ mの粉末が好適である。

【0020】金属酸化物の配合割合は、硬化性珪素樹脂溶液の樹脂固形分100重量部当たり約3～300重量部、好ましくは約50～200重量部の範囲が好適である。金属酸化物の配合割合が、約3重量部を下回ると被膜の親水性が低下し、一方、約300重量部を上回るとガラス基材に対する密着性が低下し、また、被膜の耐久性も低下するので好ましくない。

【0021】本発明方法で使用するガラス用親水化処理剤において、上記した成分以外にも有機溶剤、レベリング剤、ハジキ防止剤、硬化触媒、着色剤、充填剤等が必要に応じて使用できる。

【0022】本発明方法は、上記したガラス用親水化処理剤をガラス基材表面に塗布し、次いで530～700℃、好ましくは550～650℃の温度で、約5分間～約24時間、好ましくは約10分間～10時間の硬化条件でおこなうことができる。

【0023】ガラス用親水化処理剤を塗布するガラス基材としては、特に限定されことなく従来から公知のガラス基材を選択して使用することができる。従来のガラ

ス基材の中でも、特に板ガラスを使用することが好ましい。

【0024】ガラス用親水化処理剤をガラス基材表面に塗布する方法としては、従来から知られた塗装手段、例えば、吹付け塗装、ローラー塗装、刷毛塗装、流し塗り、浸漬塗装等の方法で塗装できる。ガラス用親水化処理剤の塗布膜厚は、乾燥膜厚で約1～50 μ m、好ましくは約2～10 μ mの範囲が好適である。

【0025】塗布されたガラス用親水化処理剤の焼付は、530～700℃の温度の範囲で行う必要がある。焼付温度が530℃を下回ると被膜の親水性が低下し、一方、700℃を上回るとガラス基材が軟化するためにガラス用親水化処理被膜の仕上がりが外観が悪くなるので好ましくない。ガラス用親水化処理剤を焼付けする前に予め室温～100℃程度の温度で予備乾燥して有機溶剤を揮発させておくことが好ましい。

【0026】

【実施例】本発明について、実施例を掲げて、本発明を更に詳細に説明する。

【0027】珪素樹脂溶液①の製造例

テトラエトキシシラン208g、エチルアルコール208g及び0.2N塩酸水を配合し、40℃で2時間反応させた。次いで、反応させたものにトリエチルアミン50gを添加してpHを7以上に上げて、縮合反応を行った後、ベンゼン50gを添加し、更に70℃で脱溶剤して、樹脂固形分22重量%の珪素樹脂溶液を得た。

【0028】珪素樹脂溶液②の製造例

エチルシリケート40（日本コルコート社製、テトラエトキシシランの平均縮合度約6）427g、トリエトキシエチルシラン58g、エチルアルコール300g及び0.2N塩酸142gを配合し、80℃で30分間反応させた。次いで反応させたものに水酸化カリウム5gを添加してpHを7以上に上げて80℃で2時間縮合反応をおこなった後、ベンゼン200gを添加し、更に70℃で脱溶剤して、樹脂固形分22重量%の珪素樹脂溶液を得た。

【0029】処理剤A

上記した珪素樹脂溶液①82g（固形分18g）に粉末T-1（三菱マテリアル株式会社製、SnO₂酸化Sbドーブ、1次粒子径0.02 μ m、商品名）12gを配合した後、分散をおこなって固形分30重量%の処理剤Aのものを製造した。

【0030】処理剤B

上記した珪素樹脂溶液①82g（固形分18g）に酸化亜鉛（1次粒子径0.02 μ m）18gを配合した後、分散をおこなって固形分30重量%の処理剤Bのものを製造した。

【0031】処理剤C

処理剤Aにおいて、珪素樹脂溶液①に代えて珪素樹脂溶液②を使用した以外は処理剤Aと同様にして製造して、

固形分30重量%の処理剤をCを得た。

【0032】処理剤D

処理剤Bにおいて、珪素樹脂溶液①に代えて珪素樹脂溶液②を使用した以外は処理剤Bと同様にして製造して、固形分30重量%の処理剤をDを得た。

【0033】処理剤E

処理剤Aにおいて、粉末T-1に代えてMT-500HD〔テイカ(株)社製、商品名、酸化チタン、1次粒子径0.03 μ m〕を使用した以外は処理剤Aと同様に製造して、固形分30重量%の処理剤Eを得た。

【0034】処理剤F

珪素樹脂溶液①を使用した。

【0035】処理剤G

珪素樹脂溶液②を使用した。

【0036】実施例1~10

板ガラス(厚さ3mm)に処理剤A~Gを乾燥膜厚が約3 μ mになるように吹付け塗装を行った後、室温(20℃)で30分間セッティングし、次いで表1に記載の温度で20分間焼付をおこなって実施例1~10の処理被膜を形成した。

【0037】比較例1~6

表1に記載の処理剤を用いて表1に記載の温度で焼付を行って比較例の処理被膜を形成した。その他の条件は実施例と同様にして実施した。実施例及び比較例の処理被膜の性能結果を表1にまとめて示す。

【0038】表1において処理被膜の性能試験は、次のような条件で行った。

被膜外観：被膜の透明性、変色、ワレ、ハガレ等を目視で観察した。欠陥のないものを良好とした。

10 接触角：20℃、湿度20%の条件で水と被膜との接触角を測定した。

密着性：被膜表面をコインの角で強く引っ掻いた後、被膜の密着状態を次の基準で評価した。○：良好、△：コインの角に沿って大きく剥がれる、×：コインの角以外の箇所も大きく剥がれる。

耐水性：被膜を形成したガラス板を40℃の水に10日間浸漬した後、密着性及び接触角を試験した。

【0039】

【表1】

20
表1

		実 施 例										比 較 例						
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	7
処理剤種		A	A	B	B	C	C	D	D	E	E	A	B	C	D	E	F	G
焼付け温度(℃)		530	650	530	650	530	650	530	650	530	650	500	500	500	500	500	650	650
性	被 膜 外 観	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	接 触 角	30	9	28	8	30	8	28	9	29	9	75	73	70	75	75	55	60
	密 着 性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
能	耐 接 触 角	30	10	28	9	31	10	30	10	30	10	85	84	75	80	80	60	65
	水 密 着 性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	△	△	○	○

【0040】

【発明の効果】本発明方法によってガラス表面に形成された被膜は、①ガラス基材との密着性が優れる、②水と

の接触角が小さく親水性に優れる、及び③耐久性(耐水性等)が優れるといった効果を発揮するものである。

フロントページの続き

(72)発明者 岩沢 直純
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内